

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-123290

(43)Date of publication of application : 08.05.2001

(51)Int. Cl.

C25D 1/04  
C25D 3/38  
C25D 7/06  
// H05K 1/09

(21)Application number : 11-305550

(71)Applicant : DOWA MINING CO LTD

(22)Date of filing : 27.10.1999

(72)Inventor : KATAOKA MASAHIRO  
TAKASE SATOSHI

## (54) ELECTROLYTIC COPPER FOIL AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide electrolytic copper foil which is excellent in mechanical characteristic (more particularly tensile strength and folding endurance at ordinary temperature) and is small in the surface roughness of a rough surface and a method for manufacturing the same relating to the electrolytic copper foil which allows the implementation of continuous operation under high-current density and the method for manufacturing the same.

SOLUTION: The electrolytic copper foil which is excellent in all of excellent mechanical characteristics, electrical characteristics and surface roughness and is formed by specifying the content of SN in the electrolytic copper foil to 1 to 100 ppm, incorporating at least  $\geq 1$  kind of elements selected from Pb, Zn, Ni, Co and Cr as side components at need therein at 1 to 200 ppm in total, adding chlorine ions, gelatin, active sulfur-containing component and oxyethylene surfactant into an acidic copper electrolytic bath and subjecting the copper foil to an electrolytic treatment and the method for manufacturing the same.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-123290  
(P2001-123290A)

(43) 公開日 平成13年5月8日(2001.5.8)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコ-ト*(参考)
C 2 5 D 1/04	3 1 1	C 2 5 D 1/04	3 1 1 4 E 3 5 1
3/38	1 0 1	3/38	1 0 1 4 K 0 2 3
7/06		7/06	A 4 K 0 2 4
// H 0 5 K 1/09		H 0 5 K 1/09	A

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平11-305550	(71) 出願人	000224798 同和鉱業株式会社 東京都千代田区丸の内1丁目8番2号
(22) 出願日	平成11年10月27日(1999.10.27)	(72) 発明者	片岡 正宏 東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 同 和鉱業株式会社内
		(72) 発明者	高瀬 聡 東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 同 和鉱業株式会社内
		(74) 代理人	100078709 弁理士 浅賀 一樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電解銅箔とその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、高電流密度下で連続操作が可能な電解銅箔およびその製造方法に関し、電気的特性および機械的特性（特に常温での抗張力と耐折度）に優れ、更に粗面の表面粗さが小さい電解銅箔とその製造方法を提案する。

【解決手段】 電解銅箔中のS nの含有量が1～100ppmで、必要に応じて副成分としてP b, Z n, N i, C o, およびC rのうちから選ばれる少なくとも1種以上の元素を総量で1～200ppm含有させ、酸性銅電解浴中に塩素イオン、ゼラチン、活性硫黄含有成分およびオキシエチレン系界面活性剤を添加して電解処理することにより、機械的特性、電気的特性および表面粗さがともに優れた電解銅箔とその製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 抗張力が  $500\text{ N/mm}^2$  以上、耐折度が 150 回以上であり、かつ粗面の表面粗さ  $R_a$  が  $0.05 \sim 0.25\mu\text{m}$  であることを特徴とする電解銅箔。

【請求項 2】 前記電解銅箔中の  $\text{Sn}$  の含有量が  $1 \sim 100\text{ ppm}$  であることを特徴とする請求項 1 記載の電解銅箔。

【請求項 3】 前記電解銅箔中の  $\text{Sn}$  の含有量が  $1 \sim 100\text{ ppm}$  であり、かつ副成分として、 $\text{Pb}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$  および  $\text{Cr}$  から選ばれる群のうち少なくとも 1 10 種以上の元素を総量で  $1 \sim 20\text{ ppm}$  含有することを特徴とする請求項 2 記載の電解銅箔。

【請求項 4】 硫酸銅と硫酸を主成分とする酸性銅電解浴を用いて電解銅箔を製造するにあたり、該電解浴に塩素イオン、膠またはゼラチン、活性硫黄成分およびオキシエチレン系界面活性剤を添加して電解処理を行なうことを特徴とする請求項 1、2 または 3 記載の電解銅箔の製造方法。

【請求項 5】 前記オキシエチレン系界面活性剤がポリエチレングリコールであり、前記活性硫黄成分がチオ尿素である請求項 4 記載の電解銅箔の製造方法。 20

【請求項 6】 前記電解浴中の添加剤濃度が、塩素イオン： $1 \sim 50\text{ ppm}$ 、膠またはゼラチン： $0.1 \sim 20\text{ ppm}$ 、チオ尿素： $0.1 \sim 20\text{ ppm}$  およびポリエチレングリコール： $0.01 \sim 1.5\text{ g/L}$  であることを特徴とする請求項 4 または 5 記載の電解銅箔の製造方法。

【請求項 7】 前記ポリエチレングリコールの平均分子量が  $2000 \sim 20000$  であることを特徴とする請求項 5 または 6 記載の電解銅箔の製造方法。

【請求項 8】 前記電解浴に通電する電流密度が  $100\text{ A/dm}^2$  以上で、かつ供給する液流速が  $3\text{ m/sec}$  以上での高負荷連続操業であることを特徴とする請求項 4、5、6 または 7 記載の電解銅箔の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、折り曲げ実装性の要求されるプリント配線板用電解銅箔とその製造方法に関し、詳しくは電解液中に特定の添加元素を含有し、かつ電解液中の添加剤の種類と濃度を規制することにより、機械的特性（常温での抗張力および耐折度）の向上および原箔の粗面粗さの低減を実現したプリント配線用電解銅箔とその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】一般的に電解銅箔は、不溶性金属製の陽極（アノード）と表面を鏡面研磨された金属製陰極（カソード）胴（ドラム）との間に電解液を通しながら、両極間に直流電流を流してカソード表面に銅箔を電着させ、このカソードに電着した銅箔を連続的に剥離することによって製造される。電解液は銅イオンと硫酸イオンを含有し、これに様々な有機添加剤を加えて、また塩素 50

イオン濃度を管理することにより銅箔の特性を制御している。

【0003】例えば、特公表 4-501887 号は、ゼラチン（具体的には膠）および活性硫黄含有成分（具体的にはチオ尿素）を添加することにより、低プロファイルでかつ  $\text{IPC}$  1 級または 3 級と同等以上の特性を持つ銅箔の製造方法が開示されている。

【0004】また、特公平 6-49958 号には、塩素イオンを  $1 \sim 30\text{ ppm}$  以下、トリイソアミルアミン、塩素イオンおよびゼラチンを添加することにより、高温（ $180^\circ\text{C}$ ）での伸び率  $10\%$  以上、室温での抗張力が  $38 \sim 44\text{ Kg f/mm}^2$  の銅箔の製造方法についての技術が開示されている。

【0005】さらには、特開平 10-330983 号公報には、オキシエチレン系界面活性剤（具体的にはポリエチレングリコール）を  $0.1 \sim 1.0\text{ g/L}$ 、塩化物  $50 \sim 250\text{ mg/L}$ 、膠またはゼラチン  $1 \sim 10\text{ mg/L}$  を添加することにより、高いビッカース硬さと熱安定性に優れた銅箔の製造方法が開示されている。

【0006】一方、有機添加剤の代わりに特定の添加元素を加え、電解銅箔の特性改善をはかっている例としては、例えば特開平 11-152593 がある。ここでは、 $\text{Ag}$  を特定添加元素とすることで、常温および高温での機械的特性が改善されることが報告されている。

【0007】このように、膠、チオ尿素等の有機物を添加することにより、あるいは特性添加元素を導入することにより、銅箔の室温および／または高温での機械的特性の改善がなされてきた。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、膠（ゼラチン）、チオ尿素といった有機物は、生成した電解銅箔中に取り込まれるため、電解銅箔の機械的特性（特に抗張力、耐折度）が低下するという問題点がある。このため、添加剤の種類、濃度を変えた方法などが提案され、また一部実施されてきているが、未だユーザーの要求に十分応えているとはいえない。

【0009】すなわち、電気・電子部品の軽薄、短小化に伴い、銅箔のより薄箔化が要求されてきており、これに伴い機械的特性のさらなる向上も要求されている。具体的には、 $500\text{ N/mm}^2$  を越える抗張力と 150 回を越える耐折度であるが、これまでの添加剤を用いた電解銅箔の製造方法では、 $18\mu\text{m}$  の電解銅箔で抗張力は  $350 \sim 450\text{ N/mm}^2$  程度であり、また耐折度も 100 回以下とこの要求に答えられない。

【0010】このため、有機添加剤の代わりに金属元素を添加元素として用いる方法が提案されているが、この方法では電解後の（表面処理前）の機械的特性は改善されるものの、異常析出が発生しやすくなり、得られた銅箔表面の凹凸形態が不定形となり、粗面側の表面粗さが粗い電解銅箔が生成してしまう。原箔工程での表面粗さ

の増加は、次工程以降への影響が大きく、銅箔の厚み精度や電気特性、例えば伝送損失が大きくなるなどの問題があることが知られている。なお、ここで電解銅箔の粗面あるいは銅箔表面というのは、銅箔の電着工程において金属製陰性（カソード）胴（ドラム）の表面と直接接している面とは反対側の面、つまり常に電解液にさらされている面（常に電着が行われている面）のことを指す。

【0011】特にエッチングで回路を形成する場合、エッチング除去量が一定にならない、サイドエッチが進行しやすくなるなど、いずれも銅箔の信頼性と品質を悪化させるといふ不都合があった。

【0012】また、近年電解銅箔のコストダウン要求が求められてきており、高電流密度下で大量生産する動きが広がっている。しかし、高電流密度で製造された電解銅箔は、低電流密度で製造されたものに比べ異常析出が発生しやすくなり、表面の凹凸形態が不定形となりがちである。その対策として、添加剤の使用を増加すると、銅箔が生成途中で自然剥離し、銅箔の機械特性が低下するという問題が生じていた。これらの問題が、銅箔の信頼性と品質に影響を与えることは上述のとおりである。

【0013】このように、従来提供された電解銅箔とその製造方法では、機械的特性と電気的特性および表面粗さとがトレードオフの関係となり、特性の両立がはかれないという問題点があった。特に、コストダウンを目的に高電流密度操業を実施しようと試みる場合、その影響が顕著になってきている。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明はこのような問題点に鑑み、製造上の要求特性および製品としての電解銅箔からくる要求特性の両者を満足する電解銅箔とその製造方法を提供するものである。

【0015】本発明者らは、電解銅箔の生成条件について鋭意検討を行ったところ、従来から使用されている膠、活性硫黄含有成分の他 Sn を併せて添加することで抗張力、耐折度が高くかつ表面粗さの低減された電解銅箔が製造可能であることを見いだした。

【0016】すなわち、従来から使用されている膠（ゼラチン）、活性硫黄含有成分、塩化物イオンおよびオキシエチレン系界面活性剤だけでは充分な機械的特性（耐折度、抗張力）を得られない。また、これらの有機化合物を含有しない金属添加元素だけでは表面粗さが改善されない。

【0017】しかしながら、添加元素として Sn を選択し、かつ適切な有機化合物を併せて含有させることにより、従来トレードオフであった機械的特性と電気的特性および表面粗さがともに優れた電解銅箔の製造が可能になり、また、これらが高電流密度操業下でも耐えうる電解銅箔の製造方法であることが判明した。

【0018】すなわち、本願発明は、

1. 抗張力が  $500 \text{ N/mm}^2$  以上、耐折度が 150 回以上であり、かつ粗面の表面粗さ  $R_a$  が  $0.05 \sim 0.25 \mu\text{m}$  であることを特徴とする電解銅箔。

【0019】2. 前記電解銅箔中の Sn の含有量が  $1 \sim 100 \text{ ppm}$  であることを特徴とする電解銅箔。

【0020】3. 前記電解銅箔中の Sn の含有量が  $1 \sim 100 \text{ ppm}$  であり、かつ副成分として、Pb, Zn, Ni, Co および Cr から選ばれる群のうち少なくとも 1 種以上の元素を総量で  $1 \sim 20 \text{ ppm}$  含有することを特徴とする電解銅箔。

【0021】4. 硫酸銅と硫酸を主成分とする酸性銅電解浴を用いて電解銅箔を製造するにあたり、該電解浴に塩素イオン、膠またはゼラチン、活性硫黄成分およびオキシエチレン系界面活性剤を添加して電解処理を行なうことを特徴とする電解銅箔の製造方法。

【0022】5. 前記オキシエチレン系界面活性剤がポリエチレングリコールであり、前記活性硫黄成分がチオ尿素であることを特徴とする電解銅箔の製造方法。

【0023】6. 前記電解浴中の添加剤濃度が、塩素イオン： $1 \sim 50 \text{ ppm}$ 、膠またはゼラチン： $0.1 \sim 20 \text{ ppm}$ 、チオ尿素： $0.1 \sim 20 \text{ ppm}$  およびポリエチレングリコール： $0.01 \sim 1.5 \text{ g/L}$  であることを特徴とする請求項 4 または 5 記載の電解銅箔の製造方法。

【0024】7. 前記ポリエチレングリコールの平均分子量が  $2000 \sim 20000$  であることを特徴とする請求項 4、5 または 6 記載の電解銅箔の製造方法。

【0025】8. 前記電解浴に通電する電流密度が  $100 \text{ A/dm}^2$  以上で、かつ供給する液流速が  $3 \text{ m/sec}$  以上での高負荷連続操業であることを特徴とする請求項 4、5、6 または 7 記載の電解銅箔の製造方法。

【0026】

【作用】以下に、本発明について、その範囲限定理由を詳細に説明する。電解銅箔中の Sn の含有率を  $1 \sim 100 \text{ ppm}$  としたのは、機械的特性、特に抗張力と耐折性を高めるためである。Sn の含有率が  $1 \text{ ppm}$  以下では、この効果が少ない。また、 $100 \text{ ppm}$  以上含有するとこれらの特性を高める効果が飽和し、これ以上の特性向上が期待できないうえ、電気的特性が低下する。従って、Sn の含有率は  $1 \sim 100 \text{ ppm}$  とし、好ましくは  $10 \sim 100 \text{ ppm}$  とする。なお、これを管理するためには、電解液中の Sn の量を  $10 \sim 200 \text{ ppm}$  とすることで達成できる。

【0027】また、副成分として Pb, Zn, Ni, Co, Cr から選ばれる元素のうち少なくとも 1 種以上の元素を  $1 \sim 20 \text{ ppm}$  添加することで、上記効果をさらに高めることができる。この場合、 $1 \text{ ppm}$  以下ではその効果が少ない。また、 $20 \text{ ppm}$  以上の添加では高める効果が飽和し、これ以上の機械的特性を向上させる効果が少ないうえ、電気的特性が低下する。従って、これら副成分の添加量は  $1 \sim 20 \text{ ppm}$  とし、好ましくは 1

～10ppmとする。

【0028】塩素イオンを1～50ppmとしたのは機械的特性、特に優れた抗張力と耐折力を維持するためである。すなわち、塩素イオンが1ppm以下ではSnの含有率が1～100ppmであっても抗張力および耐折性とも同一ロット内のバラツキが大きくなり、品質の安定した電解銅箔を製造することが難しくなる。また、50ppm以上添加してもその効果は変わらず、むしろカソードに対する腐食性が増すなどの不具合の原因となる。従って、塩素イオンは1～50ppmとし、好ましくは5～20ppmとする。

【0029】膠またはゼラチン、チオ尿素をそれぞれ0.1～20ppmとしたのはいずれも機械的特性（耐折度、抗張力）を高め、かつ粗面の表面粗さを低減させるためである。膠またはゼラチン、チオ尿素のいずれかが0.1ppm以下である場合、耐折度、抗張力が十分でなく、しかも粗面の表面粗さも低減できない。また、高電流密度下で操業した場合、生成した電解銅箔が脆くなるという問題点がある。また、それぞれ20ppm以上の場合、添加剤の効果が飽和しこれ以上の機械的特性の向上や粗面粗さの低減が期待できないばかりか、膠またはゼラチンおよび／またはチオ尿素から生成した分解物により、これらの特性が低下する。従って、膠またはゼラチンおよびチオ尿素は1～20ppmとし、好ましくは膠またはゼラチンおよびチオ尿素の濃度は5～10ppmとする。

【0030】ポリエチレングリコールの濃度範囲を0.01～1.5g/Lとしたのは、粗面の表面粗さを低減させるためである。1.5g/Lを超えると、粗面の表面粗さを低減させる効果は飽和し、これ以上の低減は期待できなくなるうえ、他の添加剤（塩素イオン、膠またはゼラチンおよびチオ尿素）が含有されていても生成される電解銅箔が脆くなり、機械的特性が劣る傾向がある。また、0.01g/L以下では粗面の表面粗さを低減させる効果が少ない。従って、ポリエチレングリコールの濃度範囲は0.01～1.5g/Lとし、好ましくは0.1～0.8g/Lとする。

【0031】また、ポリエチレングリコールの平均分子量を2000～20000としたのは、平均分子重量20000を超えると硫酸酸性電解液に対する溶解度が小さく、作業性が劣るうえ、粗面の表面粗さを低減させる効果も飽和し、これ以上の低減は期待できない。また、平均分子重量2000以下では機械的特性の向上および粗面の表面粗さを低減させる効果が小さい。従って、添加剤として使用するポリエチレングリコールの平均分子重量は2000～20000とし、好ましくは平均分子重量5000～10000とする。

【0032】なお、オキシエチレン系界面活性剤としてポリエチレングリコールの代わりに同様の働きがある高分子界面活性剤（例えばポリプロピレングリコール等）

を使用しても差し支えない。また、塩化物イオンは電解液中に可溶であれば特に制限されるものではなく、例えば塩酸、塩化ナトリウム、塩化カリウム等が添加剤として挙げられる。さらには、上述の膠またはゼラチンとは、動物の白色結合組織である皮や骨を構成する主要タンパク質あるいはそのタンパク質を加水分解して得られたタンパク質を指し、これらを原料としてタンパク質分解酵素により分解し精製して得られた低分子量水溶性ゼラチンもこれに含まれる。

【0033】また、本発明によれば電流密度が100A/dm<sup>2</sup>以上でかつ液流速3m/sec以上での高負荷連続操業を実施することが可能となる。しかし電流密度が400A/dm<sup>2</sup>以上の場合、電解反応以外に消費するロス分が大きく、電流効率が低下するため実用的ではない。したがって、電流密度は100A/dm<sup>2</sup>以上400A/dm<sup>2</sup>以下とし、好ましくは200～350A/dm<sup>2</sup>とする。

【0034】さらに、液流速についても20m/sec以上の高速では、外気の巻き込みにより生成した電解銅箔に気泡が混入し、機械的特性が低下するうえ攪拌動力も嵩み操業上好ましいとはいえない。従って、液流速については3～20m/secとし、好ましくは4～10m/secとする。

【0035】

【発明の実施の形態】次に、本発明の実施の形態を実施例により詳しく説明する。

実施例

硫酸銅・5水和物240g/L、硫酸55g/Lを含む硫酸酸性硫酸銅電解液に表1に示した添加剤組成となるように各添加剤を調整した。このようにして調整した硫酸酸性硫酸銅電解液を用いて、陽極には不溶性アノード、陰極には回転式円筒型ステンレス製カソード（SU S304製）を使って、所定の電解条件で箔の厚みが所定の厚さになるように回転式円筒型ステンレス製カソードを回転させながら銅を電解析出させ、これをカソードからひき剥がすことによって未処理銅箔を製造し、公知の防錆処理を施した。

【0036】この場合の防錆処理であるクロメート処理は浸漬または電解のいずれも選択され、このどちらの場合においてもクロム付着量は1～10mg/m<sup>2</sup>である。また、防錆処理の前にあらかじめ少なくとも一面に粗面化処理を行い、さらにバリアー処理を施して、プリント配線用電解銅箔を製造した。

【0037】電解銅箔の常温抗張力および伸び率は、IPC規格のIPC-TM-650に基づき、また耐折度（回）はJIS P 8115に基づきMIT耐折試験機（荷重：500gf、折り曲げ速度150回/min、曲げ半径0.8mmR、折り曲げ角度：左右135±5°）を用いて測定した。この場合、銅箔の幅方向と長手方向の折り曲げを交互に行い、その平均値を耐折度

(回)とした。

【0038】

【表1】

実施例および比較例	PEG <sup>※1</sup> (g/L)	イオン <sup>※2</sup> (mg/L)	付着剤 <sup>※3</sup> (mg/L)	電解液 <sup>※4</sup> (mg/L)	電流密度 (A/dm <sup>2</sup> )	電圧 (V)	温度 (°C)
1	0.1	0.5	15	14	200	6.5	25
2	0.5	15	12	21	250	5.5	50
3	1.4	0.1	8	15	250	6.0	45
4	0.5	5.5	0.1	8	200	5.5	25
5	1.0	12	20	13	200	4.5	45
6	0.5	5.5	5	25	250	5.0	40
7	1.0	15	0.5	20	200	5.0	50
8	1.5	1.5	15	15	200	5.5	25
9	1.0	20	25	<1	250	5.5	45
10	0.5	0.5	0.5	25	250	4.5	50
11	—	20	15	15	200	5.5	45
12	2.0	2.5	2.0	20	200	5.5	45
13	1.0	20	20	20	250	4.5	25

※1：PEG(ポリエチレングリコール)【平均分子量8000のものを使用】

【0039】塩素含有量は、供試銅箔を硝酸、硫酸の混酸に溶解し、この溶液に過剰の硝酸銀水溶液を加えて生成した塩化銀沈殿の重量を測定する重量分析法により求めた。粗化处理前の電解銅箔の表面粗さは、JIS B 0601、JIS B 0651に基づき測定した。その結果を表2に示す。

【0040】

【表2】

実施例および比較例	電解液 <sup>※1</sup> (g/L)	電圧 <sup>※2</sup> (V)	電流密度 <sup>※3</sup> (A/dm <sup>2</sup> )	電圧 <sup>※4</sup> (V)	電流密度 <sup>※5</sup> (A/dm <sup>2</sup> )	Sn <sup>※6</sup> (ppm)	その他
1	25	650	15.0	160	0.15	15	Sn:1ppm, Pb:5ppm
2	25	650	15.0	160	0.15	5	—
3	25	650	15.0	160	0.15	20	Pb:5ppm
4	25	650	15.0	160	0.15	25	—
5	15	650	15.0	175	0.25	40	Mn:5ppm, Co:5ppm
6	15	650	15.0	175	0.25	35	Sn:5ppm
7	15	650	15.0	175	0.25	10	Cd:1ppm
8	25	350	7.5	80	0.25	<1	—
9	25	350	7.5	72	0.25	20	Pb:5ppm
10	25	350	7.5	85	0.27	10	Ni:1ppm, Cu:1ppm
11	15	440	8.0	145	0.27	14	Zn:1ppm, Pb:1ppm
12	15	350	8.0	85	0.24	45	—
13	15	350	8.0	75	0.24	40	Zn:2ppm

※2：表面粗さは露出面の中心部表面粗さR<sub>a</sub>を示した。

【0041】本発明内の添加元素および添加剤範囲組成となるよう調整した実施例1～7においては、液流速が速くかつ高電流密度下においても機械的特性（特に抗張力と耐折度）に優れ、かつ粗面の表面粗さが小さい銅箔が生成できることがわかる。

【0042】一方、比較例8～11は本願発明の添加元素および添加剤範囲組成以下の例である。比較例8は、

Snの含有量が1未満の例である。この場合、他の添加元素（ポリエチレングリコール、塩素イオン、ゼラチンおよびチオ尿素）が請求項に規定した範囲内であっても機械的特性（抗張力、耐折度）が劣り、高電流密度下での操業には耐えることができないことがわかる。

【0043】比較例9は、塩素イオンが少ない例である。この場合も抗張力と耐折度または常温での伸びが劣っている。比較例10は、ゼラチンおよびチオ尿素が請求項範囲外の例である。この場合、機械的特性の他に粗面の表面粗さR<sub>a</sub>が大きくなっていることがわかる。

【0044】比較例11は、ポリエチレングリコールを添加していない例である。この場合、機械的特性は比較的高いものの、粗面の表面粗さR<sub>a</sub>が大きくなっていることがわかる。また、比較例12、13は添加元素および添加剤範囲が多い例である。

【0045】比較例12は、ポリエチレングリコールの添加量が本願発明の請求範囲を超える例である。この場合、もはや表面粗さの低減効果は小さく、また機械的特性（抗張力、耐折度および常温伸びとも）高いとは言えないことがわかる。さらに、ここで得られた電解銅箔は他の条件で作製されたものに比べ、脆い傾向があった。

【0046】比較例13は、ゼラチンおよびチオ尿素の添加量が本願発明の請求範囲を超える例である。この場合もまた、機械的特性（抗張力、耐折度および常温伸びとも）が低く、高電流密度下での操業には耐えることができないと思われる。

【0047】すなわち、Snの含有量が1～100ppm、添加剤濃度が塩素イオン1～50ppm、ゼラチン0.1～20ppm、チオ尿素0.1～20ppmおよびポリエチレングリコール0.01～1.5g/Lという条件を備えた本発明のみ、はじめて高電流密度下での連続操業が可能な電解銅箔を得ることができることがわかる。

【0048】

【発明の効果】本発明より機械的特性に優れ、かつ粗面の表面粗さが小さい銅箔を得ることができる。特に、銅箔中に存在するSnによって抗張力と耐折度の高い銅箔を得ることができるという特徴を有する。これらは、プリント配線用電解銅箔の製造工程において高電流密度下での連続操業を可能にし、大幅なコスト低減を実現できる極めて実用価値の高いものである。

## フロントページの続き

F ターム(参考) 4E351 BB30 BB33 BB35 BB38 CC21  
DD04 DD08 DD12 DD17 DD19  
DD21 EE02 EE03 GG13 GG20  
4K023 AA19 AB39 BA06 CA04 CB33  
CB40 DA06 DA07  
4K024 AA09 AA14 AA15 AB01 BA04  
BB11 BC02 CA02 CA06 CA10  
GA07